

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月12日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第228541号

出 願 人

Applicant (s):

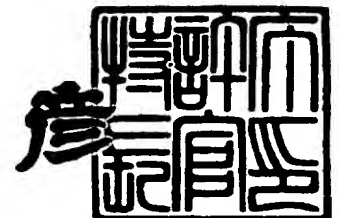
住友化学工業株式会社



2000年 6月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3046624

【書類名】 特許願

【整理番号】 P99244SC

【提出日】 平成11年 8月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 05/18

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 野殿 光紀

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 黒田 竜磨

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社内

【氏名】 北山 威夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100092266

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 崇生

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100097386

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 室之園 和人

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104422

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 梶崎 弘一

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100105717

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 尾崎 雄三

【電話番号】 06-6838-0505

【選任した代理人】

【識別番号】 100104101

【住所又は居所】 大阪府大阪市淀川区西中島7丁目2番7号大西ビル

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 俊彦

【電話番号】 06-6838-0505

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074403

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層のポリオレフィン発泡層と少なくとも 1 層のポリオレフィン非発泡層を備えた多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法であって、

前記ポリオレフィン発泡層構成材料を押し出す第 1 押出機と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を押し出す第 2 押出機が、1 基の押出ダイスに接続されており、前記第 1 押出機はシリンダーに発泡剤を供給する発泡剤供給装置を備えており、前記第 1 押出機において、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、溶融された前記ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料と前記発泡剤供給装置より供給される発泡剤とを混合して前記ポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、前記第 2 押出機において、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、及び前記ダイスにおいて前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして前記ポリオレフィン発泡層構成材料を発泡させる共押出工程を有することを特徴とする多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 2】 前記押出ダイスがサーキュラーダイスであり、前記共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を筒状にて共押出しすることを特徴とする請求項 1 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 3】 前記共押出工程は、押出ダイスより押し出される樹脂量を  $Q$ 、ダイスリップ口径を  $W$  としたとき、

$$1.0 \geq Q/W \geq 0.3$$

を満たす条件で行われる請求項 1 又は 2 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 4】 共押出工程後に、共押出された多層ポリオレフィン発泡シートを拡大装置により押出方向に対して直角方向に拡大する拡大工程が設けられていることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの

製造方法。

【請求項 5】 前記拡大装置がマンドレルである請求項 4 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 6】 前記拡大工程における拡大率が 1.5 ～ 4.5 倍である請求項 4 又は 5 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 7】 製造された多層ポリオレフィン発泡シートをさらに 2 枚以上積層する積層工程を有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 8】 前記積層工程は、押出後の多層ポリオレフィン発泡シートを折り畳んで重畳し、圧着ローラーを使用して積層することを特徴とする請求項 7 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 9】 筒状にて押し出された発泡シートを、そのまま、もしくは長さ方向の少なくとも 1 箇所にて連続的に切開して重畳、積層する請求項 7 又は 8 に記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 10】 さらに押し出された発泡シートを減圧室を通過させて発泡層の発泡倍率を高める減圧工程を有する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 11】 積層工程の前に、さらに押し出された発泡シートを予熱する予熱工程が設けられている請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【請求項 12】 さらに、発泡シートを引き取る引取装置が設けられており、前記引取装置による発泡シートの引取速度が発泡シートの押出線速度の 1.2 倍以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法に関するものであり、具体的には表面が平滑でかつ真空成形性に優れた多層ポリオレフィン発泡シートの

製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

カップ、トレイ、その他電子レンジにて加熱する調理食品であるホームミールリプレースメント（HMR）の容器としては、軽量性、加熱後に手で触れることができるように断熱性を有する発泡体が使用され、現在はポリスチレン発泡体が使用されている。

【0003】

しかし、ポリスチレンの耐熱性は未だ十分ではなく、これに代わるものとしてポリオレフィン系樹脂発泡体、とりわけ耐熱性の高いポリプロピレン発泡体への関心が高まっている。

【0004】

ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンの発泡体は公知である。公知のポリオレフィン発泡体としては、アゾジカルボンアミド系化合物、ニトロソ化合物等の化学発泡剤を使用した発泡体、プロパンやブタン等の低沸点脂肪族炭化水素を発泡剤として使用した発泡体、炭酸ガスを使用した発泡体が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、化学発泡剤の使用はコスト的に好ましいものではない。一方、炭酸ガスを発泡剤として使用すると発泡工程において破泡しやすく、発泡体を製造すること自体が難しい。発泡体とすること比較的容易なポリプロピレンも知られているが、そのようなポリプロピレンを使用して、従来の製造方法により炭酸ガス発泡して得られた発泡体シートは真空成形性が十分でないために例えば食品容器を真空成形すると破泡が起こり、外観の低下、厚みの均一性の低下、強度、断熱性の低下等の問題が発生する。また公知の炭酸ガス発泡ポリプロピレン発泡体シートは、表面の粗度が大きいシートしか得られないために、HMR等の食品容器とした場合、蓋シートとの間のシールに問題が生じやすいという問題も有している。真空成形性、表面の外観を改善しようとすると、発泡倍率の低い発泡体しか得

られなかった。

【0006】

発泡倍率を高く維持して外観等を改善する方法としては、ポリオレフィン発泡層を作成し、これに接着剤を使用して非発泡シートないしはフィルムをラミネートする方法、ポリオレフィン発泡層と非発泡シートないしはフィルムを熱融着する方法により表面に非発泡層を設ける技術が公知である。

【0007】

しかし、接着剤を使用した多層発泡シートは、使用する接着剤に含まれる有機溶剤が残留し、食品収納容器としては使用することができない。また熱融着法によれば、発泡倍率の高い発泡層構成シートを使用しても、その気泡が破壊されて発泡倍率が低下し、断熱性の低下が起こる等の問題を発生する。

【0008】

本発明の目的は、有機溶剤の残留がなく、また気泡の破壊もなく、表面の平滑性が高く、真空成形性等の2次加工性にも優れた高発泡倍率の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも1層のポリオレフィン発泡層と少なくとも1層のポリオレフィン非発泡層を備えた多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法であって、

前記ポリオレフィン発泡層構成材料を押し出す第1押出機と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を押し出す第2押出機が、1基の押出ダイスに接続されており、前記第1押出機はシリンダーに発泡剤を供給する発泡剤供給装置を備えており、前記第1押出機において、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、溶融された前記ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料と前記発泡剤供給装置より供給される発泡剤とを混合して前記ポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、前記第2押出機において、前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、及び前記ダイスにおいて前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして前記ポリオレフィン発泡層構成材料を発泡させる共押出工程を有することを特徴とするもの

である。

【 0 0 1 0 】

上記の構成を有する製造方法により、ポリオレフィン発泡層の少なくとも片面にポリオレフィン非発泡層が一体的に形成される結果、得られる多層ポリオレフィン発泡シートは、真空成形性に優れたものとなる。

【 0 0 1 1 】

共押出工程において、複数の樹脂形成材料が溶融状態で積層されて押し出されるが、積層後のダイス内での滞留時間は 0. 1 ~ 2 0 秒が好適であり、0. 5 ~ 1 5 秒であることがより好ましい。

【 0 0 1 2 】

上述の多層ポリオレフィン発泡シートは、ポリオレフィン発泡層の両面にポリオレフィン非発泡層が存在する、非発泡層／発泡層／非発泡層という構成であることが好適であり、発泡シートの両面の平滑性が良好となり、しかもいずれの面を真空側にして真空成形を行っても成形性が良好である。

【 0 0 1 3 】

なお、ここで共押出とは、ポリオレフィン発泡層構成材料が発泡する前にポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を積層融着して押し出すことをいう。

【 0 0 1 4 】

本発明の多層ポリオレフィン発泡シートのポリオレフィン非発泡層構成材料は、分岐度指数  $[A]$  が  $0. 2 0 \leq [A] \leq 0. 9 8$  を充たす長鎖分岐ポリプロピレン、もしくはポリオレフィン系接着性樹脂を使用することが好ましく、ポリオレフィン系接着性樹脂は、分岐度指数  $[A]$  が  $0. 2 0 \leq [A] \leq 0. 9 8$  を充たすものであることがより好適である。

【 0 0 1 5 】

分岐度指数  $[A]$  が  $0. 2 0 \leq [A] \leq 0. 9 8$  を充たす長鎖分岐ポリプロピレンないし長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂は溶融状態での強度が高く、この非発泡樹脂層を表面に設けることにより、内部の発泡層において発泡剤により形成された気泡（セル）に起因する凹凸、またセルの破壊による凹凸の発生を防



止する効果が発現される結果、表面平滑性の高く、真空成形性等の 2 次加工性にも優れた発泡倍率の高い多層ポリオレフィン発泡シートが得られるものと考えられる。

## 【0016】

長鎖分岐ポリオレフィン系接着性樹脂の分岐度指数が上述の範囲を逸脱する場合には溶融粘度の低下が起こり、表面平滑性の高い多層ポリオレフィン発泡シートを形成することが困難となる。

## 【0017】

なお、分岐度指数は長鎖分岐の程度を示すものであり、下記の式において定義される数値である。

分岐度指数  $[A] = [\eta]_{Br} / [\eta]_{Lin}$

ここで、 $[\eta]_{Br}$  は分岐ポリプロピレンの固有粘度であり、 $[\eta]_{Lin}$  は重量平均分子量が実質的に同じである、主としてアイソタクチックの半結晶性直鎖状ポリプロピレンの固有粘度である。

## 【0018】

固有粘度は固有粘度数としても知られており、その最も一般的な意味において、ポリマー分子の溶液粘度を増強する能力の尺度である。固有粘度は溶解されるポリマー分子の大きさや形に依存する。従って、非直鎖状ポリマーを実質的に同じ重量平均分子量の直鎖状ポリマーと比較する時、固有粘度は非直鎖状ポリマー分子のコンフィギュレーションを示す数値である。即ち、上記の固有粘度の比は非直鎖状ポリマーの枝別れ分岐度の尺度を示すものであり、分岐度指数とした。長鎖分岐ポリプロピレンないし長鎖分岐を有するポリオレフィン系接着性樹脂の固有粘度の測定方法は、エリオット等 [J.App.Poly.Sci., 14, 2947-2693 (1970)] が記載されている。本明細書中に於いて、各場合の固有粘度は、テトラリン又はオルトジクロロベンゼンに溶解した試料について 135℃において測定したものである。

## 【0019】

なお、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は種々の方法で測定できる。好ましく用いられる方法は、GPC 法や M.L. McConnell によって、American Lab rat ry, May, 63-75 (

1978) に発表されている方法、即ち、低角度レーザー光散乱光度測定法である。

【0020】

本発明の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法において、前記押出ダイスとしてサーキュラーダイスを使用し、共押出工程は、前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を筒状にて共押出しすることが好適な態様である。

【0021】

全体に均一で発泡倍率の高い発泡シートの作成が可能で、しかも比較的小口径のダイスの使用で幅の広い発泡シートを製造することができる。

【0022】

前記共押出工程は、押出ダイスより押し出される樹脂量を $Q$ 、ダイスリップ口径を $W$ としたとき、

$$1.0 \geq Q/W \geq 0.3$$

を満たす条件で行われることが好適であり、さらに好ましくは、 $Q/W$ は0.5以上である。

【0023】

$Q/W$ が0.3未満の場合は、気泡の粗大化やスジ状の外観不良が発生し、1.0を超えると設備費用が高くなるという問題が生じる。

【0024】

共押出工程後に、共押出された多層ポリオレフィン発泡シートを拡大装置により押出方向に対して直角方向に拡大する拡大工程が設けられていることが好適である。

【0025】

拡大工程により、単なる押出のみでは製造が困難な厚みの薄いシートを容易に製造することができる。また押出後に拡大するため、小口径の押出機を使用して幅の広いシートを製造することが可能である。

【0026】

前記拡大装置は、マンドレルであることが好適である。

【0027】

サーキュラーダイスを使用して筒状に押し出された多層発泡体シートを簡便に、かつ均一に拡大することが容易である。

【0028】

押出ダイスとしてTダイス等のフラットダイスを使用する場合、拡大装置としては、クリップテンター、ピンテンター等のテンターを使用することが好ましい態様である。

【0029】

前記拡大工程における拡大率は、1.5～4.5倍であることが好ましい。

【0030】

本発明の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法においては、製造された多層ポリオレフィン発泡シートをさらに2枚以上積層する積層工程を有することが好適な態様である。

【0031】

積層工程を設けることによって、非発泡層を中間層とした発泡層が2層以上形成され、少なくとも非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層、好ましくは非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層という構成を有する多層ポリオレフィン発泡シートが連続的に製造可能である。このような積層された多層ポリオレフィン発泡シートは、さらに優れた真空成形性を有する。

【0032】

前記積層工程は、押出後の多層ポリオレフィン発泡シートを折り畳んで重畳し、圧着ローラーを使用して積層する工程であることが好ましい。また筒状にて形成された発泡シートにおいては、そのまま、もしくは長さ方向の少なくとも1箇所にて切開して積層することが好ましい。

【0033】

本発明においては、さらに押出後の多層ポリオレフィン発泡シートを減圧室を通過させて発泡層の発泡倍率を高める減圧工程が設けられていることが好適な態様である。

【0034】

高発泡倍率の発泡層を有し、しかも表面が平滑で外観の良好な発泡シートを得

ることができる。

【 0 0 3 5 】

前記減圧工程の前には、さらに押し出された多層ポリオレフィン発泡シートを予熱する予熱工程が設けられていることが好ましく、より高発泡倍率の発泡層を有する多層ポリオレフィン発泡シートをえることが可能となる。

【 0 0 3 6 】

本発明においては、さらに、発泡シートを引き取る引取装置が設けられており、発泡シートの引取速度が発泡シートの押出線速度の 1. 2 倍以上であることが好ましく、かかる構成によっても発泡倍率を高める効果が得られる。

【 0 0 3 7 】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態を図面に基づいて説明する。

本発明の多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法の 1 例を図面により説明する。この例は、発泡層として炭酸ガスを発泡剤として使用したポリプロピレンを使用し、非発泡層としては、長鎖分岐ポリプロピレンを使用し、非発泡層／発泡層／非発泡層の 3 層構造の発泡ポリプロピレンシートの製造例を示したものである。

【 0 0 3 8 】

図 1 は本発明の多層ポリオレフィン発泡シートの製造装置の 1 例を示したものである。製造装置 1 は、発泡層を押し出す第 1 押出機 3、非発泡層を押し出す第 2 押出機 5、押出ダイス 7（以後、単にダイスとする場合もある）、マンドレル 9、及び引取装置の例として巻き取りロール 1 1 を備えている。

【 0 0 3 9 】

第 1 押出機 3 には、発泡剤である炭酸ガスを供給する発泡剤供給装置の例であるポンプ 6 が設けられている。第 1 押出機 3 のホッパー（図示せず）に投入されたポリプロピレン樹脂は、シリンダー内での溶融工程において溶融され、スクリーによりダイス 7 方向に送られる。炭酸ガスは十分に樹脂の溶融がされた時点で溶融樹脂に供給され、さらに均一に分散されてダイス 7 に送り込まれる。発泡剤供給装置の設置位置は、ペレットとして供給される樹脂が十分溶融していない

と、発泡剤がペレットの空隙を通じてホッパーから漏洩し、ダイス 7 に近過ぎると発泡剤の混合が不均一となる。従って、発泡剤の供給位置は、シリンダーの中央部であることが好適である。第 1 押出機 3 として公知のベント型押出機を使用し、ベント孔から炭酸ガスを加圧供給する構成は、特に押出機を改良する必要がなく、好適な態様である。

【 0 0 4 0 】

上記の例においては、いずれも単軸押出機を使用した例を示したが、少なくとも一方、好ましくは発泡層構成材料を押し出す押出機に 2 軸押出機等を使用することも可能である。

【 0 0 4 1 】

非発泡層を構成する長鎖分岐ポリプロピレンは第 2 押出機 5 により熔融されてダイス 7 に送り込まれる。ダイス 7 は、内部構造が多層シート形成に適した構造であれば、特にその種類は限定されず、T ダイス、コートハンガーダイス等のフラットダイス、ストレート型ダイス、クロスヘッドダイス等のサーキュラーダイス等が例示される。ただし、上述のようにサーキュラーダイスの使用がより好適であり、図 1 の例はサーキュラーダイスを使用した例である。

【 0 0 4 2 】

ダイス 7 から筒状で押し出された多層発泡シートは、マンドレル 9 を使用した拡大工程により、押出方向に対して直角方向に拡大され、所定の直径のチューブ 1 5 に成形され、冷却後引き取りローラー 1 1 により折り畳んで引き取られる。これを折り畳み部両端にて切開すると 2 枚の 3 層構造の発泡体シートが得られ、一端で切開すると幅の広い発泡体シートが得られる。

【 0 0 4 3 】

得られた 3 層構造の発泡シートを 2 枚重ねて貼り合わせると、非発泡層／発泡層／非発泡層／発泡層／非発泡層の構造を有する、非発泡層を 3 層有する発泡シートが得られる。

【 0 0 4 4 】

ダイスの構造の好適な実施形態を図 2 に断面を示した。

この例において使用したダイスは、サーキュラーダイスである。ダイス 7 には

、発泡層を形成する樹脂の流路 2 3 a、2 3 b と、非発泡層を形成する樹脂の流路 2 4、2 4 a、2 4 b、2 4 c、2 4 d が形成されている。

【0 0 4 5】

ダイス 7 の樹脂流路方向の源流側端部には第 1 押出機 3 のヘッド 2 1 が接続され、源流側側部には第 2 押出機 5 のヘッド 2 2 が接続されている。ヘッド 2 1 から供給された発泡層を形成する溶融樹脂は、まず流路 2 3 a に入り、ダイス出口方向に送られる。その途中でパス P を通過して分岐され、流路 2 3 b に送られる。

【0 0 4 6】

一方、非発泡層を形成する溶融樹脂は第 2 押出機 5 のヘッド 2 2 から供給され、流路 2 4 にて 2 4 a、2 4 b に分割され、発泡層の両面を被覆するように流路 2 3 b の両面に接着するように供給され 2 5 a において複層化される。流路 2 4 a、2 4 b に供給される溶融樹脂は、パス P に類似した分割流路（図示せず）を通して、流路 2 3 a の発泡層の両面を被覆するように 2 4 c、2 4 d に供給され、2 5 b において複層化される。

【0 0 4 7】

2 5 a、2 5 b において 3 層構造の円筒状となった溶融樹脂は、ダイス出口 2 6 から押し出される。この大気圧への開放により、発泡層構成樹脂中の炭酸ガスが膨張し、気泡が形成されて発泡層が形成される。

【0 0 4 8】

発泡倍率を高めるために、ダイスより押し出されたシートないしチューブを真空チャンバーを通過させてさらに発泡をすすめることも好適な態様である。チューブを長さ方向に切開すると 3 層構造のシートが得られる。

【0 0 4 9】

図 3 に示した例は、図 1 に示した例に、さらに減圧室 2 0 を設置し、これを利用して減圧工程を設けたものであり、1 2 は引取装置である。

【0 0 5 0】

図 4 には、図 1 に示した引取ローラー 1 1 の後側に加熱装置 2 4 及び加熱した発泡シートの発泡倍率を高める減圧室 2 0、引取装置 1 2 が設けられた例を示し

た。

#### 【0051】

本発明に使用する原料について説明する。

発泡層を構成するポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテンなどの単独重合体又はこれらの二種以上のモノマーを使用した共重合体、さらにはこれらのモノマーの少なくとも1種と他のモノマーとの共重合体があげられる。共重合体の例としては、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などが例示される。

#### 【0052】

ポリエチレン (PE) ないしはエチレンと他のモノマーの共重合体、即ちエチレン系樹脂としては、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン等のポリエチレン；エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体；エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体などの、一種以上のビニルモノマーから誘導される繰り返し単位とエチレンから誘導される繰り返し単位とからなるエチレン系共重合体、及びそれらの混合物が挙げられる。

#### 【0053】

プロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体としては、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体などのプロピレン系重合体及びそれらの混合物が挙げられる。プロピレン- $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体、プロピレン- $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばエチレン、ブテン-1、オクテン-1等の炭素数2、4~10の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。

#### 【0054】

上記に例示されたポリオレフィンのなかでも、発泡体の均一性が高く、本発明の多層ポリオレフィン発泡シートとして真空成形性が特に優れたものが得られることから、(a) 長鎖分岐ポリプロピレン (PP)、(b) 第1段階で固有粘度

が 5 d l / g 以上の結晶性 P P を合成し、第 2 段階で固有粘度が 3 d l / g 未満の結晶性 P P を連続的に合成し、第 1 段階の P P が 0. 0 5 ~ 2 5 w t % で、全体として固有粘度が 3 d l / g 未満、M w / M n が 1 0 未満のポリプロピレン等が好適な原料として例示できる。( a ) の市販品としてはポリプロピレン P F 8 1 5 ( モンテル社製 ) があるが、上記 ( b ) も好適に使用可能である。

【 0 0 5 5 】

発泡層を形成するために使用する発泡剤は、環境への影響等を考慮すると、水、炭酸ガス等の不活性物質であることが好適である。特に発泡層構成樹脂としてポリプロピレンを使用する場合は、炭酸ガスの使用が好適である。

【 0 0 5 6 】

非発泡層を形成する長鎖分岐ポリプロピレンは、上述のモンテル社製品、住友化学工業製品等が市販品として入手可能であり、好適に使用できる。非発泡層の厚さは、表面の平滑性、即ち外觀が良好であれば特に限定されるものではないが、1  $\mu$  m 以上であり、より好ましくは 1 0  $\mu$  m 以上、さらに好ましくは 5 0  $\mu$  m 以上であることが好適であることが好適である。厚みの上限値は、多層ポリオレフィン発泡シート全体の厚み、用途等に応じて適宜設定される。厚過ぎると発泡層の特性が十分発揮されなくなる。

【 0 0 5 7 】

本発明において非発泡層とは、発泡倍率が 1. 0 倍以上 1. 5 倍以下、好ましくは 1. 0 ~ 1. 1 倍の層であり、発泡層とは発泡倍率が 1. 5 倍を超え、好ましくは 2. 5 ~ 4 0 倍の層である。発泡倍率が 2. 5 倍未満であれば発泡体としての特性、具体的には軽量性、断熱性等が十分ではなくなり、4 0 倍を超えると製造が困難になると共に真空成形の際の破泡が抑制できなくなる。発泡倍率は、使用する発泡剤の添加量、発泡体シート成形後の減圧加工等により調整可能である。

【 0 0 5 8 】

非発泡層を形成する長鎖分岐を有するポリオレフィン系接着性樹脂としては、  
1) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選



ばれる 1 種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体、2) 不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体等が例示される。

【0059】

前記1) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、エポキシ基含有ビニルモノマー、不飽和カルボン酸エステル、ビニルエステルから構成されるモノマー群から選ばれる 1 種以上のモノマーとオレフィンモノマーとの共重合体の例としては、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸共重合体金属架橋物、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー酢酸ビニル共重合体、エチレンーグリシジルメタクリレートー（メタ）アクリル酸メチル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体、エチレンー（メタ）アクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体等が例示される。

【0060】

また、前記2) 不飽和カルボン酸又はその酸無水物をグラフト化した酸変性オレフィン系重合体の例としては、無水マレイン酸グラフト変性エチレン系重合体、無水マレイン酸グラフト変性プロピレン系重合体等が例示される。

【0061】

本発明の製造方法により得られる多層ポリオレフィン発泡シートは、各種の用途に使用可能であり、具体的には、電子レンジ対応容器（HMR）を含む食品容器、断熱材、スポーツ用具や梱包材等の緩衝材、絶縁材、車両天井材等の自動車部品、シール材、建材、航空宇宙産業分野における軽量性、断熱性等が要求される樹脂を使用する用途等が例示される。

【0062】

【実施例】

発泡層構成材料としてポリプロピレン（住友化学工業製）を使用し、非発泡層構成材料として長鎖分岐ポリプロピレン PF 8 1 5（モンテル社製）を使用し、図 1 に示した製造装置を使用して多層ポリプロピレン発泡シートを作製した。

【0063】

使用した押出機は、発泡層構成材料を押し出す第 1 押出機として 5 0 m m  $\Phi$  の 2 軸押出機を、また非発泡層構成材料を押し出す第 2 押出機として 9 0 m m  $\Phi$  の単軸押出機を、それぞれ使用した。また押出ダイスとしては、2 種の材料を 3 層のチューブ状に押し出すことが可能な図 2 に示したサーキュラーダイスを使用し、押出ダイスには押し出したチューブ状積層発泡体を拡大するための最大直径 2 1 0 m m のマンドレルを接続した。

【 0 0 6 4 】

発泡層構成材料のポリプロピレンには、核剤として樹脂 1 0 0 重量部に対して 1 重量部のハイドロセロール（ベイリンガーインゲルハイムケミカルズ社製）をブレンドして第 1 押出機のホッパーに投入し、樹脂の溶融が進行したシリンダー中央部近傍にて発泡剤として炭酸ガス 1 重量部を高圧で注入し、原料と炭酸ガスを十分に混練した状態で押出ダイスに送り込んだ。押出ダイス内で発泡層構成材料と非発泡層構成材料を溶融状態で積層した後チューブ状で押し出し、マンドレルに沿って冷却と拡大（ブローアップ）を行った。次いで形成されたチューブ状の多層ポリプロピレン発泡シートをカッターにて 1 箇所切開し、チューブを開いて平シート状として巻取り機により巻き取った。

【 0 0 6 5 】

得られた多層ポリプロピレン発泡シートは、非発泡層／発泡層／非発泡層の 3 層構造であり、幅が 6 5 0 m m、厚さが 1 m m、発泡倍率は 4 倍、幅方向拡大率が 2 倍、長さ方向の拡大率が 1. 2 倍であった。この多層ポリプロピレン発泡シートは、表面の平滑性、並びに真空成形性は、いずれも良好であった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に使用する製造装置の例を示した図

【図 2】

本発明において使用することが好適なサーキュラーダイスの断面形状を示した図

【図 3】

減圧室を設けた製造装置の例を示した図

【図 4】

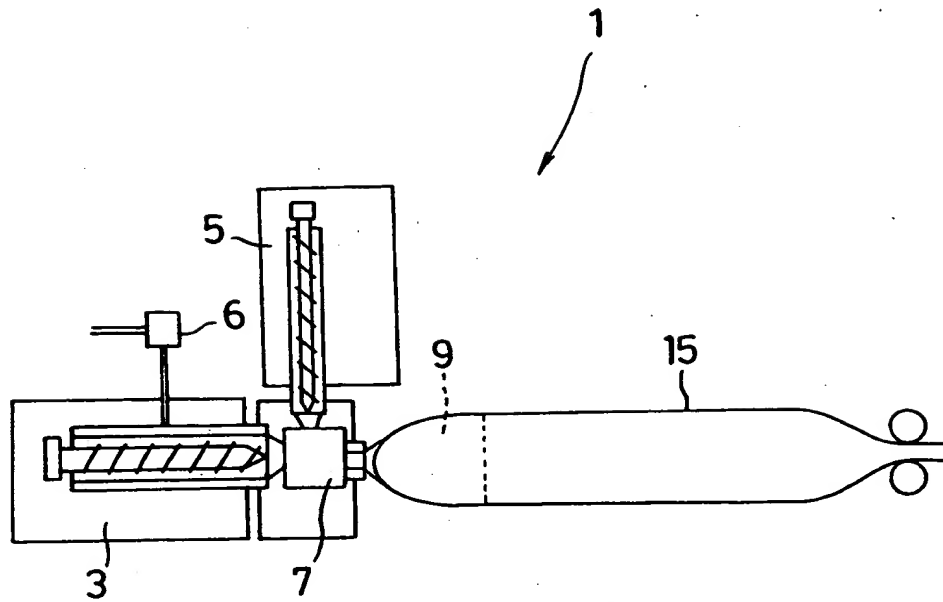
減圧室の前に加熱装置を設けた例を示した図

【符号の説明】

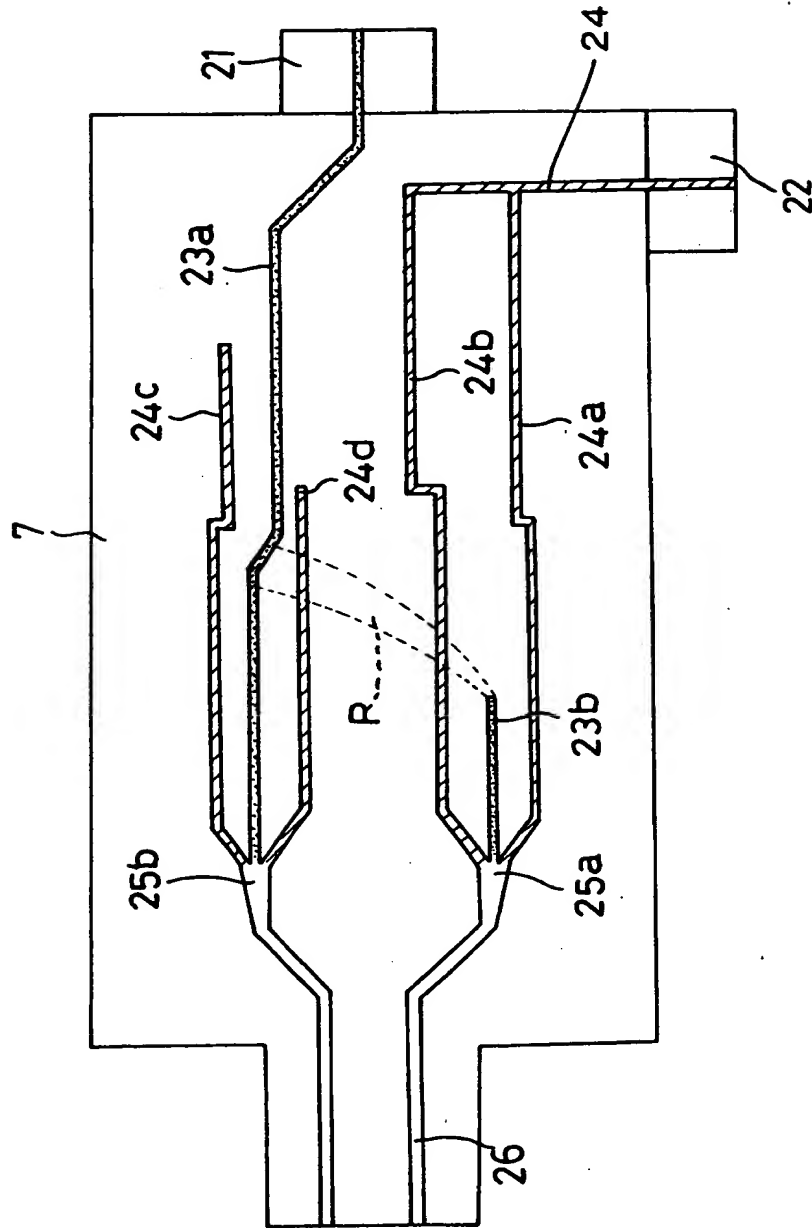
- 3 第 1 押出機
- 5 第 2 押出機
- 7 押出ダイス
- 6 発泡剤供給装置
- 9 マンドレル
- 1 1 引取ローラー

【書類名】 図面

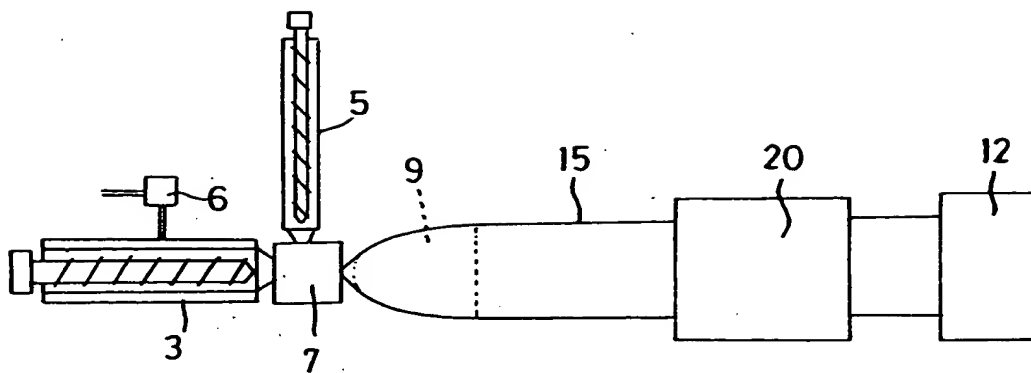
【図 1】



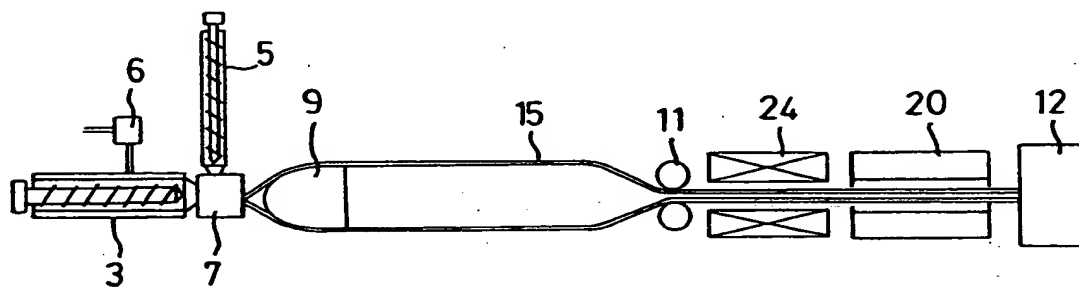
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機溶剤の残留もなく、しかも気泡の破壊もなく表面の平滑性、発泡倍率が高く真空成形性等の 2 次加工性にも優れた多層ポリオレフィン発泡シートの製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン発泡層構成材料を押し出す第 1 押出機 3 とポリオレフィン非発泡層構成材料を押し出す第 2 押出機 5 が、1 基の押出ダイス 7 に接続されており、第 1 押出機は発泡剤供給装置 6 を備え、ポリオレフィン発泡層構成樹脂材料を溶融し、発泡剤と混合して前記ポリオレフィン発泡層構成材料とする溶融混練工程、ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融する溶融工程、及び押出ダイスにおいて前記ポリオレフィン発泡層構成材料と前記ポリオレフィン非発泡層構成材料を溶融状態で大気圧下に共押出しして前記ポリオレフィン発泡層構成材料を発泡させる共押出工程を有する製造方法とする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[ 変更理由 ] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
氏 名 住友化学工業株式会社